

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 février 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/011860 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : F25B 17/04

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002218

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2003 (11.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/09392 24 juillet 2002 (24.07.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR). UNIVERSITE DE PERPIGNAN [FR/FR]; avenue Paul Alduy, F-66100 PERPIGNAN (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : STITOU, Driss [FR/FR]; 4, rue Cabrit, F-66570 ST NAZAIRE (FR). SPINNER, Bernard [FR/FR]; 228, rue Einstein, F-66100 PERPIGNAN (FR). NEVEU, Pierre [FR/FR]; 18, rue Joseph Cazeilles, F-66180 VILLENEUVE DE LA RAHO (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COLD AND INSTALLATION THEREFOR

(54) Titre : PROCÉDE POUR LA PRODUCTION DE FROID, ET INSTALLATION POUR LA MISE EN OEUVRE DU PROCÉDE.

(57) Abstract: The invention concerns the production of cold at  $T_U$  by a reversible sorption system. The method is implemented in an installation comprising an endothermal element (EC) and an exothermal element consisting of reactors (1) and (2). Reactors (1) and (2) are in thermal contact, each of them constituting an active thermal mass for the other, and they are provided with heating means (6) and heat-discharge means (5). The reactors (1) and (2) and the endothermal element (EC) are equipped with means for selective communication, and constitute the location of reversible phenomena involving a gas G, the equilibrium curve of the phenomenon in reactor (1) being in a temperature domain higher than that of the equilibrium curve of the phenomenon in reactor (2), which is itself higher than that of the curve of the equilibrium in the endothermal element (EC) in the Clapeyron diagram.

(57) Abrégé : L'invention concerne la production de froid à  $T_U$  par un système à sorption renversible. Le procédé est mis en oeuvre dans une installation comprenant un élément endothermique (EC) et un élément exothermique constitué par les réacteurs (1) et (2). (1) et (2) sont en contact thermique, chacun d'eux constituant une masse thermique active pour l'autre, et ils sont munis de moyens de chauffage (6) et de moyens (5) pour évacuer la chaleur. (1), (2) et (EC) sont munis de moyens permettant de mise en communication sélective, et ils sont le siège de phénomènes renversables mettant en jeu un gaz G, la courbe d'équilibre du phénomène dans (1) étant située dans un domaine de température plus élevé que celui de la courbe d'équilibre du phénomène dans (2), lui-même plus élevé que celui de la courbe du phénomène dans (EC) dans le diagramme de Clapeyron.

WO 2004/011860 A2

**Procédé pour la production de froid, et installation pour la mise en œuvre du procédé**

L'invention concerne une installation et un procédé pour la production de froid par un système thermochimique, 5 notamment pour la congélation de divers produits ou pour la production d'eau glacée.

On connaît des installations de production de chaleur ou de froid basées sur des changements de phase liquide/gaz ou des sorptions renversables entre un gaz, dit gaz de 10 travail, et un sorbant liquide ou solide. Une sorption renversable peut être une absorption d'un gaz par un liquide, une adsorption d'un gaz sur un solide, ou une réaction entre un gaz et un solide. Une sorption renversable entre un sorbant S et un gaz G est exothermique dans le sens 15 de la synthèse  $S + G \rightarrow SG$ , et endothermique dans le sens de la décomposition  $SG \rightarrow S + G$ . Dans un changement de phase liquide/gaz de G, la condensation est exothermique et l'évaporation est endothermique.

Ces phénomènes renversables peuvent être représentés 20 sur le diagramme de Clausius-Clapeyron par leur droite d'équilibre

$$\ln P = f(-1/T), \text{ plus précisément } \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

P et T étant respectivement la pression et la température,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  étant respectivement l'enthalpie et l'entropie du 25 phénomène (décomposition, synthèse, évaporation, condensation) mis en jeu, et R étant la constante des gaz parfaits.

L'étape endothermique peut être mise à profit dans une installation de ce type pour congeler divers produits (notamment de l'eau pour l'obtention de glaçons) ou pour la 30 production d'eau froide.

Divers réacteurs et procédés reposant sur ces principes ont été décrits.

EP0810410 décrit un dispositif comprenant un réacteur et un évaporateur/condenseur reliés par une conduite munie 35 d'une vanne. Le réacteur est le siège d'une réaction thermo-chimique ou d'une adsorption solide-gaz. Il comprend des

moyens pour chauffer le solide qu'il contient et des moyens pour éliminer la chaleur de la réaction de synthèse exothermique, ces moyens étant constitués soit par un échangeur de chaleur, soit par l'augmentation de la masse thermique du réacteur. Le réacteur est aménagé de telle sorte qu'avec son contenu, il ait une masse thermique suffisante pour absorber la chaleur produite lors de la réaction exothermique. Le procédé de gestion de ce dispositif consiste à mettre en communication l'évaporateur/condenseur avec le réacteur lorsque l'évaporateur/condenseur est rempli du gaz de travail sous forme liquide, ce qui a pour effet de refroidir l'évaporateur/condenseur par évaporation, puis mettre en marche les moyens destinés à chauffer le solide afin de refouler et condenser le gaz de travail vers l'évaporateur/condenseur. La mise en marche des moyens destinés à réchauffer le solide dans le réacteur débute avant que l'étape précédente ne soit terminée. Le froid produit à l'évaporateur/condenseur peut être utilisé pour produire de l'eau froide ou des glaçons. Toutefois, dans ce dispositif, les temps de cycles sont relativement longs du fait que la régénération du dispositif se fait à haute température  $T_h$  et que le refroidissement du réacteur se fait à la température ambiante  $T_o$ . Par conséquent, le réacteur parcourt une amplitude thermique entre la température de régénération et la température ambiante relativement importante ce qui induit un faible coefficient de performance.

EP-0835414 décrit un procédé pour la production de froid et/ou de chaleur pour des phénomènes thermochimiques mettant en œuvre un gaz G, dans une installation comprenant deux réacteurs ( $R_1$ ,  $R_2$ ) contenant respectivement un sel ( $S_1$ ,  $S_2$ ), un évaporateur pour le gaz G et un condenseur pour le gaz G. La température d'équilibre du sel  $S_1$  est inférieure à la température d'équilibre du sel  $S_2$  à une pression donnée. Les réacteurs sont placés en contact thermique de manière à pouvoir échanger de la chaleur. Les réacteurs, l'évaporateur et le condenseur sont mis en relation de manière sélective à l'aide de conduites munies de vannes. A l'état initial, les réacteurs et le condenseur sont en communication, à la

pression du condenseur. Lors du fonctionnement, l'un des réacteurs est en mode de synthèse pendant que l'autre réacteur est en mode de décomposition. Dans ce mode de fonctionnement, le froid est produit à un seul niveau de température, c'est-à-dire à la température d'évaporation dans l'évaporateur.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé et une installation permettant une production frigorifique volumique très élevée, par exemple de l'ordre de 200 kW/m<sup>3</sup>, avec des durées de cycles fortement réduites et des performances plus intéressantes, notamment pour la production instantanée et rapide d'eau froide, ou pour la congélation rapide de divers produits (par exemple pour la production de glaçons).

Le procédé selon la présente invention pour la production de froid par un système thermochimique comprend trois phénomènes renversables mettant en œuvre le gaz G, dans trois enceintes (EC), (1) et (2), les températures d'équilibre respectives  $T_{E(EC)}$ ,  $T_{E(1)}$  et  $T_{E(2)}$  à une pression donnée étant telles que  $T_{E(EC)} < T_{E(2)} < T_{E(1)}$ , les enceintes (1) et (2) étant en contact thermique. Il est caractérisé en ce que, à partir d'un état dans lequel les trois enceintes sont à température ambiante à la même pression,

- dans une première phase, on isole l'enceinte (1), on met en communication les enceintes (EC) et (2) pour provoquer la synthèse exothermique dans (2), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (1) ;

- dans une deuxième phase, on isole l'enceinte (2) et on met en communication les enceintes (EC) et (1) pour provoquer la synthèse exothermique dans (1), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (2) ;

- dans une troisième phase, on met en communication les trois enceintes et on apporte de l'énergie calorifique à l'enceinte (1) pour provoquer les étapes de décomposition exothermique dans (1) et dans (2), en vue de régénérer l'installation, qu'on laisse ensuite revenir à la température ambiante.

De manière plus précise :

- au cours d'une phase préliminaire, on isole les trois enceintes les unes des autres et on les place à la température ambiante, lesdites enceintes contenant respectivement SEC+G, S1 et S2 ;

5       - au cours d'une première phase, on met en communication les enceintes (EC) et (2), l'enceinte (1) restant isolée, pour provoquer la synthèse exothermique dans (2) et la production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la  
10 pression dans l'ensemble formé par (2) et (EC) ;

      - au cours d'une deuxième phase, on isole l'enceinte (2) et on met en communication les enceintes (EC) et (1), pour provoquer la synthèse exothermique dans (1) et la production de froid dans l'enceinte (EC) à la température  
15 d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans l'ensemble formé par (1) et (EC) ;

      - au cours d'une troisième phase, on met en relation les trois enceintes pour provoquer la synthèse dans (EC) et la décomposition dans (2), et on apporte de l'énergie  
20 calorifique à (1) pour provoquer la décomposition dans (1) ;

      - au cours d'une quatrième phase, on isole les trois enceintes et on les laisse refroidir jusqu'à la température ambiante.

Le cycle de production de froid est ainsi complet.

25       Le phénomène renversable dans les réacteurs (1) et (2) peut être une sorption renversable choisie parmi les réactions chimiques renversables entre le gaz G et un solide, les adsorptions du gaz G sur un solide, et les absorptions du gaz G par un liquide.

30       Le phénomène renversable dans le dispositif (EC) peut être une sorption telle que définie ci-dessus ou un changement de phase liquide/gaz du gaz G. Les changements de phase liquide/gaz sont préférés, car ils permettent de produire du froid avec une plus grande vitesse qu'avec des sorptions, du  
35 fait de la plus faible inertie thermique du système.

Dans la suite du texte, "sorption" désignera une sorption renversable, "phénomène" désignera un phénomène renversable choisi parmi les sorptions et les changements de phase

liquide/gaz, "changement L/G" désignera le changement de phase liquide/gaz du gaz G, "S1", "S2" et "SEC" désigneront le sorbant à l'état pauvre en gaz ou le cas échéant G à l'état gazeux respectivement dans le réacteur (1), le réacteur (2) et le dispositif (EC), "S1+G", "S2+G" et "SEC+G" désigneront le sorbant à l'état riche en gaz ou le cas échéant G à l'état liquide respectivement dans le réacteur (1), le réacteur (2) et le dispositif (EC).

Comme exemple de gaz G, on peut citer l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et ses dérivés, l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le méthane et d'autres gaz naturels. Comme réaction de sorption, on peut citer les réactions utilisant des ammoniacates (par exemple des chlorures, des bromures, des iodures ou des sulfates), des hydrates, des carbonates ou des hydrures.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre à l'aide d'une installation qui comprend un élément endothermique constitué par un dispositif (EC) et un élément exothermique constitué par un réacteur (1) et un réacteur (2). Ladite installation est caractérisée en ce que :

- les réacteurs (1) et (2) sont en contact thermique, de sorte que chacun d'eux constitue une masse thermique active pour l'autre ;
- les réacteurs (1) et (2) et le dispositif (EC) sont munis de moyens permettant de les mettre sélectivement en communication ;
- le réacteur (1) et le réacteur (2) sont munis de moyens de chauffage (6) et de moyens (5) pour évacuer la chaleur ;
- au début du cycle
  - \* les réacteurs (1) et (2) contiennent respectivement un sorbant S1 et un sorbant S2 susceptibles de participer à une sorption renversible mettant en jeu un gaz G, la courbe d'équilibre de la sorption renversible dans (1) étant située dans un domaine de température plus élevé que celui de la courbe d'équilibre de la sorption renversible dans (2) dans le diagramme de Clapeyron ;

\* le dispositif (EC) contient un composé G susceptible de subir un changement de phase liquide/gaz ou un sorbant SEC+G riche en gaz G susceptible de participer à une sorption renversible dont la température d'équilibre est inférieure à la température d'équilibre de la sorption renversible dans le réacteur (2).

Dans un mode de réalisation particulier, le contact thermique entre les réacteurs (1) et (2) est réalisé en plaçant le réacteur (1) à l'intérieur du réacteur (2). Par exemple, les réacteurs (1) et (2) peuvent être concentriques, le réacteur (1) étant placé à l'intérieur du réacteur (2).

Dans un autre mode de réalisation, chacun des réacteurs (1) et (2) est constitué par plusieurs plaques creuses contenant les sorbants respectifs, les plaques de l'un étant alternées avec les plaques de l'autre. L'épaisseur des plaques est typiquement de l'ordre de 1 à 3 cm.

Dans une installation selon l'invention, la production de froid a lieu au niveau du dispositif (EC). Si le froid est destiné à la production de glaçons ou d'eau froide, l'installation comprend en outre un réservoir (3) contenant de l'eau en contact thermique direct avec le dispositif (EC). Si l'on veut produire des glaçons, on utilise de préférence un réservoir (3) compartimenté à la taille des glaçons souhaités. Lorsque l'installation est utilisée pour fabriquer de l'eau froide, le réservoir R peut être un serpentín dans lequel circule de l'eau, intégré à la paroi du dispositif (EC). Si l'installation est destinée à congeler divers produits, le réservoir (3) a la forme adéquate pour contenir et congeler correctement les produits

La figure 1 représente un schéma d'une installation selon l'invention.

Sur cette figure, l'installation comprend un réacteur (1) muni de moyens de chauffage (6), un réacteur (2) en contact thermique avec le réacteur (1) et muni de moyens de refroidissement (5), un dispositif (EC), des conduites munies de vannes V1 et V2 permettant de mettre les réacteurs

(1) et (2) sélectivement en contact avec (EC). Le réacteur (1) contient un sorbant S1 capable de former une sorption avec un gaz G. Le réacteur (2) contient un sorbant S2 capable de former une sorption avec le gaz G, la température d'équilibre de S1 étant supérieure à la température d'équilibre de S2 à une pression donnée. Le dispositif (EC) contient le gaz G à l'état liquide ou un sorbant SEC capable de former une sorption avec le gaz G, la température d'équilibre de SEC étant inférieure à la température d'équilibre de S2 à une pression donnée. Le dispositif (EC) est avantageusement un évaporateur/condenseur (désigné ci-après par évaporateur) siège d'un changement de phase liquide/gaz (L/G). (EC) est en contact thermique direct avec un réservoir (3) intégré dans sa paroi et contenant de l'eau.

L'installation et le procédé selon l'invention sont particulièrement intéressants lorsque le dispositif (2) est un évaporateur/condenseur (désigné ci-après par évaporateur). Dans un mode de réalisation particulier, l'évaporateur a une structure telle que représentée sur les figures 2 et 3. La figure 2 représente une vue en section transversale, la figure 3 représente une vue en coupe longitudinale.

L'évaporateur est constitué par un cylindre (8) qui est fermé à ses deux extrémités et qui a une section circulaire. La section circulaire comporte à sa partie supérieure un arc de cercle concave correspondant à la section du bac à glaçon (7). Des ailettes creuses (9) sont placées à l'intérieur de l'évaporateur, dans le sens longitudinal. Un tube (10) relié à la conduite permettant le transfert du gaz G entre l'évaporateur et les réacteurs (1) ou (2) pénètre dans l'enceinte cylindrique de l'évaporateur par un alésage réalisé dans l'une des extrémités du cylindre, et il est placé directement sous la paroi du bac à glaçons (7). Le gaz de travail G sous forme d'un liquide en ébullition est placé dans le fond de l'évaporateur. L'espace entre les parois des ailettes est occupé par le matériau à changement de phase M.

La paroi extérieure de l'évaporateur (8) est réalisée dans un matériau ayant une diffusivité thermique élevée, c'est-à-dire une faible capacité thermique pour permettre



une descente rapide de la température de paroi et une forte conductivité thermique pour permettre une formation rapide des glaçons. Un matériau à base d'aluminium par exemple, qui a une capacité thermique faible et une conductivité élevée, est approprié en raison de sa compatibilité avec l'ammoniac, qui est un gaz fréquemment utilisé dans les installations pour la production de froid à des température négatives. Les ailettes (9) augmentent la diffusion de la chaleur du liquide en ébullition vers le bac à glaçons, ainsi que la résistance mécanique de l'évaporateur. Le bac à glaçons 7 est muni de multiples cloisons transversales, placées de sorte à obtenir la forme souhaitée pour les glaçons. La forme globale du bac à glaçons possède une géométrie adaptée en demi-lune torique, ce qui permet un démoulage aisé des glaçons formés.

Le matériau à changement de phase M placé entre les parois des ailettes creuses maintient la température de l'évaporateur à une température basse, ce qui permet de prolonger la phase de production des glaçons pendant la phase transitoire de chauffage pour la régénération du réacteur isolé de l'évaporateur.

La configuration particulière du tube (10) et sa position dans l'enceinte de l'évaporateur sont telles que les gaz chauds, provenant du réacteur lors de la phase 5 de mise en communication du réacteur à haute pression et de l'évaporateur maintenu à basse pression par le matériau à changement de phase, viennent frapper en premier lieu la paroi du bac à glaçons, ce qui facilite le décollement des glaçons.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention pour la production de froid est mis en œuvre à l'aide d'une installation telle que décrite ci-dessus, dans laquelle l'enceinte (EC) contient en outre un matériau à changement de phase solide/liquide M. Le matériau à changement de phase M est choisi de telle sorte que la température de solidification soit au moins légèrement inférieure à la température de production de froid dans (EC) correspondant à la synthèse dans (2). Un écart de température de quelques degrés, par exemple de 1°C à 10°C est convenable.

Par exemple, cette température est de 0°C lorsque le but recherché est la fabrication de glaçons. Le matériau M peut être choisi par exemple parmi les paraffines telles que les n-alcanes ayant de 10 à 20 atomes de carbone, les mélanges eutectiques et les solutions eutectiques. Le processus se déroule de la même manière que dans le cas général décrit ci-dessus. Toutefois, lors de l'étape de régénération, la température dans l'enceinte (EC) est celle de la fusion du matériau M, induisant une température de régénération inférieure à ce qu'elle serait en l'absence du matériau à changement de phase. Cette variante de mise en œuvre du procédé de l'invention permet par conséquent de réduire la durée d'un cycle et la quantité d'énergie requise pour la régénération.

La mise en œuvre du procédé de l'invention dans une installation selon l'invention est décrite plus en détail ci-après par référence aux figures 4 à 7, pour une installation dans laquelle (EC) est un évaporateur/condenseur. Les figures 4 à 7 représentent la position de l'installation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron, aux différentes phases d'un cycle de fonctionnement. Les courbes sur les diagrammes correspondent à des phénomènes monovariants. Le fonctionnement de l'installation serait toutefois identique si l'on utilisait dans les réacteurs (1) et/ou (2) un phénomène divariant, correspondant par exemple à l'absorption du gaz G par une solution absorbante (par exemple eau/NH<sub>3</sub>, eau/LiBr) ou à l'adsorption du gaz G sur la surface d'un solide actif (par exemple charbon actif ou zéolithe).

#### Phase initiale :

Au cours d'une phase initiale, on place les éléments (1), (2) et (EC) à la température ambiante  $T_0$  et on les isole les uns des autres en maintenant les vannes V1 et V2 fermées. Les éléments étant isolés les uns des autres, ils se trouvent à leur pression d'équilibre respective à  $T_0$ , désignées par  $PE^0$ ,  $P1^0$  et  $P2^0$ . (1) et (2) contiennent respectivement S1 et S2. (EC) contient G sous forme liquide. S1, S2 et G sont choisis de telle sorte que  $P1^0 < P2^0 < PE^0$ . La

situation des éléments est représentée par  $1^0$ ,  $2^0$  et  $E^0$  sur le diagramme de la figure 4.

Phase 1 : Phase de première production de froid

La vanne  $V_1$  reste fermée. L'installation fonctionne par le réacteur (2) et l'évaporateur (EC). L'ouverture de la vanne  $V_2$  provoque une égalisation de pression ( $PE^1 = P2^1$ ) entre (EC) et (2). L'évaporateur (EC) passe de la position  $E^0$  vers  $E^1$  et le réacteur (2) de la position  $2^0$  vers  $2^1$ . L'évolution des positions respectives est représentée sur la figure 4. Dans l'état  $2^1$ , le réacteur (2) est en position de synthèse, tandis que dans l'état  $E^1$ , l'évaporateur (EC) est en état d'évaporation. La mise en communication de (EC) et de (2) provoque une baisse brutale de température dans (EC) et la température passe de  $T_0$  à  $T_{E1}$ . Cette baisse de température permet ainsi dans un premier temps la congélation rapide de l'eau contenu dans un bac (non représenté sur la figure 1) intégré à la paroi de l'évaporateur. Un premier pic de puissance est alors observé. Le gaz libéré par l'évaporation dans (EC) est absorbé par le sorbant S2 contenu dans (2), ce qui provoque une montée en température du réacteur (2) du fait que la sorption est fortement exothermique. L'énergie produite par la sorption dans (2) est absorbée par le réacteur (1) qui est isolé de (EC) mais en contact thermique avec (2). Le réacteur (1) constitue alors une capacité thermique permettant au réacteur (2) de se maintenir loin de son équilibre thermodynamique. Le réacteur (1) passe alors de la position  $1^0$  vers la position  $1^1$  en restant sur sa droite d'équilibre thermodynamique.

30 Phase 2 : Phase de seconde production de froid

Lorsque la synthèse est totale dans le réacteur (2) à la fin de la phase 1 [dont la durée est déterminée par la nature et les quantités d'éléments mis en œuvre dans (2) et (EC)], on ferme la vanne  $V_2$  et on ouvre immédiatement la vanne  $V_1$ . L'installation fonctionne alors par le réacteur (1) et l'évaporateur (EC). L'équilibre de pression qui s'établit entre le réacteur (1) et l'évaporateur (EC) fait passer ces éléments des positions représentées par  $E^1$  et  $1^1$

aux positions représentées par  $E^2$  et  $1^2$ . Cette évolution est représentée sur la figure 5.

Du froid est produit dans l'évaporateur (EC) en  $E^2$ , c'est-à-dire à une température  $T_{E2}$  inférieure à la température de production de froid  $T_{E1}$  dans la phase 1. Du fait que les phases 1 et 2 s'effectuent à la suite l'une de l'autre, elles donnent des puissances fortes de production de froid à  $T_{E2}$ , n'entraînant (EC) que du niveau  $T_E^1$  vers  $T_E^2$ . Lors de cette phase, le réacteur (2) joue le rôle de capacité thermique pour le réacteur (1). Le réacteur (2) qui absorbe la chaleur de réaction exothermique issu du réacteur (1), monte en température et se place sur son équilibre thermodynamique en  $2^2$ . Grâce cette capacité thermique, le réacteur (1) reste en  $1^2$  qui est une position éloignée de son équilibre thermodynamique, ce qui permet un second pic de forte production de puissance frigorifique.

Phase 3 : phase de décollement des glaçons et de régénération

A la fin ou avant la fin de la phase 2, on ouvre la vanne  $V_2$ , la vanne  $V_1$  restant ouverte.

Les éléments (1), (2) et (EC) se placent rapidement dans les positions  $1^3$ ,  $2^3$  et  $C^3$  à un niveau de pression intermédiaire entre celui des phases 1 et 2. Le contenu du réacteur (2) est en position de décomposition et le contenu du réacteur (1) reste en position de synthèse. Les écarts à l'équilibre de ces synthèse/décomposition restent importants, à cause du contact thermique qui existe entre les réacteurs (1) et (2). Il en résulte que la décomposition dans le réacteur (2) est plus rapide que la synthèse qui se termine dans le réacteur (1). Ainsi, une condensation est enclenchée immédiatement dans le dispositif (EC) qui évolue rapidement vers la position  $C^3$ . Cette condensation exothermique est possible car la chaleur est absorbée par la fusion superficielle des glaçons, ce qui induit leur décollement facilitant ainsi leur évacuation ultérieure du dispositif (EC). La mise en route des moyens de chauffage (6) dans (1) dès le début de cette phase (en même temps que l'ouverture de la vanne  $V_2$ ), entraîne la condensation dans (EC) qui évo-

lue progressivement de la position  $C^3$  à un niveau de pression  $C^4$  qui permette de nouveau la condensation du gaz G. La condensation est à nouveau possible, lorsque le réacteur (1) se trouve en position  $1^4$  et lorsque la pression de condensation devient supérieure à la pression de vapeur saturante correspondante à la température moyenne du fluide de refroidissement de l'élément (EC) (par exemple celle de l'air extérieur). La température  $T_1^4$  est la température de régénération ( $T_{reg}$ ) et le dispositif (EC) est en position  $C^4$ , ce qui entraîne le réacteur (2) dans la position  $2^4$  également au niveau de pression imposé par la condensation. La position thermodynamique  $C^4$  est alors nécessairement telle que la température correspondante à la position  $C^4$  est supérieure à la température ambiante  $T_0$ , ceci en raison du transfert de chaleur de condensation vers le puits de chaleur. La régénération du dispositif implique que l'extraction de la chaleur de cette condensation exothermique doit s'effectuer dans un puits de chaleur, pouvant être l'air ambiant ou un circuit de refroidissement. L'évolution de la position des différents éléments est représentée sur la figure 6.

Phase 4 : Phase de refroidissement et de retour à la phase initiale

Dès que la régénération des réacteurs (1) et (2) est terminée, on ferme les vannes V1 et V2. Les réacteurs ainsi isolés sont alors refroidis, soit naturellement, soit à l'aide des moyens de refroidissement (5) (ventilateur, circuit de refroidissement,...) provoquant une baisse de température et de pression. Chaque élément évolue selon sa courbe d'équilibre thermodynamique jusqu'à atteindre la température ambiante et retrouver ainsi le positionnement initial respectivement en  $E^0$ ,  $1^0$  et  $2^0$ . Le dispositif se met ainsi dans les conditions initiales de la phase de stockage de la production de froid du début du cycle de fonctionnement. L'évolution de la position des différents éléments au cours de cette phase est représentée sur la figure 7.

Lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre avec une installation dans laquelle l'enceinte (EC) contient en outre un matériau à changement de phase M dont la tempéra-

re de changement de phase  $T_M$  est au moins légèrement inférieure à la température de production de froid  $T_{E1}$  dans (EC) correspondant à la synthèse dans (2), la régénération des sorbants contenus dans les réacteurs (1) et (2) est plus  
5 rapide. Les états successifs dans lesquels se trouvent les réacteurs (1) et (2) et l'enceinte (EC) au cours des phases successives sont montrés sur le diagramme de Clausius-Clapeyron représenté sur la figure 8. Dans ce mode de réalisation, le dispositif (EC) peut avoir la configuration  
10 représentée sur les figures 2 et 3.

Phase initiale :

Elle est analogue à la phase initiale décrite ci-dessus. Les éléments (1), (2) et (EC) sont dans la position représentée par  $1^0$ ,  $2^0$  et  $E^0$  sur la figure 8.

15 Phase 1 : Phase de première production de froid

La vanne  $V_1$  reste fermée. L'installation fonctionne par le réacteur (2) et l'évaporateur (EC). L'ouverture de la vanne  $V_2$  provoque une égalisation de pression ( $P_{E1} = P_2^1$ ) entre (EC) et (2). L'évaporateur (EC) passe de la position  
20  $E^0$  vers  $E^1$  et le réacteur (2) de la position  $2^0$  vers  $2^1$ . Dans l'état  $2^1$ , le réacteur (2) est en position de synthèse, tandis que dans l'état  $E^1$ , l'évaporateur (EC) est en état d'évaporation.

La mise en communication de (EC) et de (2) provoque une  
25 baisse brutale de la température dans (EC) qui passe de  $T_0$  à  $T_{E1}$ . Cette baisse de température permet ainsi dans un premier temps le refroidissement rapide puis la congélation partielle de l'eau contenu dans le bac 7 intégré à la paroi de l'évaporateur, puis la solidification du matériau M. Le gaz  
30 libéré par l'évaporation dans (EC) est absorbé par le sorbant S2 contenu dans (2), ce qui provoque une montée en température du réacteur (2) du fait que la sorption est fortement exothermique. L'énergie produite par la sorption dans (2) est absorbée par le réacteur (1) qui est isolé de (E)  
35 mais en contact thermique avec (2). Le réacteur (1) constitue alors une capacité thermique permettant au réacteur (2) de se maintenir loin de son équilibre thermodynamique. Le

réacteur 1 passe alors de la position  $1^0$  vers la position  $1^1$  en restant sur sa droite d'équilibre thermodynamique.

Phase 2 : Phase de seconde production de froid

La présence d'un matériau à changement de phase dans  
5 (EC) ne modifie pas le déroulement de la phase 2. A la fin de cette phase, les réacteurs (1) et (2) et l'enceinte (EC) se trouvent dans les positions respectives  $1^2$ ,  $2^2$ ,  $E^2$ .

Phase 3 : phase de décollement des glaçons et de régénération

10 A la fin de la phase 2, on ouvre la vanne  $V_2$ , la vanne  $V_1$  restant ouverte.

Les éléments (1), (2) et (EC) se placent rapidement dans les positions  $1^3$ ,  $2^3$  et  $C^3$  à un niveau de pression intermédiaire entre celui des phases 1 et 2. Le contenu du  
15 réacteur (2) est en position de décomposition et le contenu du réacteur (1) reste en position de synthèse. Les écarts à l'équilibre de ces synthèse/décomposition restent importants, à cause du contact thermique qui existe entre les réacteurs (1) et (2). Il en résulte que la décomposition  
20 dans le réacteur (2) est plus rapide que la synthèse qui se termine dans le réacteur (1). Ainsi, une condensation est enclenchée immédiatement dans le dispositif (EC) qui évolue rapidement vers la position  $C^3$ . Cette condensation exothermique est possible car la chaleur est absorbée par la  
25 fusion superficielle des glaçons, ce qui induit leur décollement facilitant ainsi leur évacuation ultérieure du dispositif (EC). La mise en route des moyens de chauffage (6) dans (1) dès le début de cette phase (en même temps que l'ouverture de la vanne  $V_2$ ), entretient la condensation dans  
30 (EC) qui continue d'évoluer progressivement de la position  $C^3$  à la position  $C^{4'}$  permettant de nouveau d'obtenir une condensation effective du gaz. La condensation est à nouveau possible, lorsque le réacteur (1) se trouve en position  $1^{4'}$  et lorsque la pression de condensation devient supérieure à  
35 la pression de vapeur saturante correspondante à la température  $T_M$  de fusion du matériau à changement de phase. La température  $T_1^{4'}$  est la température de régénération ( $T_{reg}$ ) et le dispositif (EC) est en position  $C^{4'}$ , ce qui entraîne le

réacteur (2) dans la position 2' également à ce niveau de pression imposé par la condensation du gaz G.

L'ouverture de la vanne  $V_2$ , la vanne  $V_1$  restant ouverte, et la mise en route des moyens de chauffage (6) dans le réacteur (1) déclenche la désorption rapide dans le réacteur (2) et le décollement et de l'évacuation des glaçons, la fin de la synthèse dans le réacteur (1) suivie de la désorption dans (1). La température de condensation imposée à la température  $T_M$  par la fusion de l'eutectique permet d'une part de réaliser la condensation du gaz G à une température inférieure à la température ambiante ce qui permet de diminuer nettement l'amplitude thermique parcourue par le dispositif (EC) impliquant une meilleure efficacité du procédé et des durées de cycles plus courts. D'autre part, la pression de condensation  $P_{C4}$  est plus faible que la pression  $P_{C4}$  obtenu dans le cas sans matériau à changement de phase ce qui entraîne une diminution de la température de régénération de (1), et par conséquent de celle de (2), ce qui implique une diminution de l'énergie consommée pour la régénération de (1) et de (2) entraînant là encore une meilleure efficacité du procédé et une réduction des temps de cycles.

Phase 4 : Phase de refroidissement et de retour à la phase initiale

Le retour à la température  $T_0$  s'effectue, pour l'ensemble de l'installation, en un temps plus court en présence d'un matériau à changement de phase, du fait que le réacteur (1) se trouve à une température plus basse.

L'installation selon l'invention dans sa configuration la plus générale, gérée par le procédé de l'invention, permet ainsi de produire du froid de forte puissance sur des durées très courtes, qui peuvent permettre la production quasi-instantanée de glaçons par exemple. En outre, lorsque l'installation contient un matériau à changement de phase dans l'élément endothermique, la température de régénération dans le réacteur fonctionnant à la température la plus élevée est diminuée, ce qui d'une part raccourcit la durée du processus et diminue la consommation d'énergie.



### Revendications

1. Procédé pour la production de froid par un système thermochimique qui comprend trois phénomènes renversables mettant en œuvre le gaz G, dans trois enceintes (EC), (1) et  
5 (2), les températures d'équilibre respectives  $T_{E(EC)}$ ,  $T_{E(1)}$  et  $T_{E(2)}$  à une pression donnée étant telles que  $T_{E(EC)} < T_{E(2)} < T_{E(1)}$ , les enceintes (1) et (2) étant en contact thermique, caractérisé en ce que, à partir d'un état dans lequel les trois enceintes sont à température ambiante à la même  
10 pression :

- dans une première phase, on isole l'enceinte (1), on met en communication les enceintes (EC) et (2) pour provoquer la synthèse exothermique dans (2), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (1) ;

15 - dans une deuxième phase, on isole l'enceinte (2) et on met en communication les enceintes (EC) et (1) pour provoquer la synthèse exothermique dans (1), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (2) ;

- dans une troisième phase, on met en communication les  
20 trois enceintes et on apporte de l'énergie calorifique à l'enceinte (1) pour provoquer les étapes de décomposition exothermique dans (1) et dans (2), en vue de régénérer l'installation, qu'on laisse ensuite revenir à la température ambiante.

25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- dans l'état initial, les enceintes (EC), (1) et (2) sont isolées les unes des autres et placées à la température ambiante, les enceintes (1) et (2) contiennent leur sorbant  
30 respectif S1 et S2 à l'état pauvre en gaz G, et l'enceinte (EC) contient G à l'état liquide ou le sorbant à l'état riche en gaz G ;

- au cours de la première phase, la mise en communication des enceintes (EC) et (2) provoque la  
35 production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans l'ensemble formé par (2) et (EC) ;

- au cours de la deuxième phase, la mise en communication des enceintes (EC) et (1) provoque la production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans  
5 l'ensemble formé par (1) et (EC) ;

- au cours de la troisième phase, la mise en relation des trois enceintes provoque la synthèse dans (EC) et la décomposition dans (2), puis l'apport de l'énergie calorifique à (1) provoque la décomposition dans (1).

10 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phénomène renversible dans les réacteurs (1) et (2) est choisi parmi les réactions chimiques renversables entre le gaz G et un solide, les adsorptions du gaz G sur un solide, et les absorptions du gaz G par un liquide.

15 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phénomène renversible dans le dispositif (EC) est un changement de phase liquide/gaz.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phénomène renversible dans le dispositif (EC) est  
20 une sorption choisie parmi les réactions chimiques renversables entre le gaz G et un solide, les adsorptions du gaz G sur un solide, et les absorptions du gaz G par un liquide.

6. Installation pour la mise en œuvre du procédé  
25 selon la revendication 1, comprenant un élément endothermique constitué par un dispositif (EC) et un élément exothermique constitué par un réacteur (1) et un réacteur (2), caractérisée en ce que :

- les réacteurs (1) et (2) sont en contact thermique, de  
30 sorte que chacun d'eux constitue une masse thermique active pour l'autre ;
- les réacteurs (1) et (2) et le dispositif (EC) sont munis de moyens permettant de les mettre sélectivement en communication ;
- 35 - le réacteur (1) et le réacteur (2) sont munis de moyens de chauffage (6) et de moyens (5) pour évacuer la chaleur ;
- au début d'un cycle :

\* les réacteurs (1) et (2) contiennent respectivement un sorbant S1 et un sorbant S2 susceptibles de participer à une sorption renversible mettant en jeu un gaz G, la température d'équilibre de la sorption renversible dans (1) étant supérieure à la température d'équilibre de la sorption renversible dans (2) à une pression donnée ;

\* le dispositif (EC) contient un composé G susceptible de subir un changement de phase liquide/gaz ou un sorbant SEC+G riche en gaz G susceptible de participer à une sorption renversible dont la température d'équilibre est inférieure à la température d'équilibre de la sorption renversible dans le réacteur (2).

7. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dispositif (EC) est en contact thermique direct avec un réservoir (3) contenant de l'eau.

8. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dispositif (EC) contient en outre un matériau à changement de phase liquide/ solide, dont la température de changement de phase est inférieure à la température de production de froid.

9. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dispositif (EC) est un évaporateur constitué par un cylindre (8) qui est fermé à ses deux extrémités, dont la section circulaire comporte à sa partie supérieure un arc de cercle concave correspondant à la section du bac à glaçon (7) et qui comprend en outre :

- des ailettes creuses (9) placées à l'intérieur du cylindre, dans le sens longitudinal, l'espace entre les ailettes creuses étant occupé par un matériau à changement de phase solide/liquide ;

- un tube (10) relié à une conduite permettant le transfert du gaz G entre l'évaporateur et le réacteur (2) pénètre dans l'enceinte cylindrique de l'évaporateur par un alésage réalisé dans l'une des extrémités du cylindre, et placé directement sous la paroi du bac à glaçons (7). Le gaz

de travail G sous forme d'un liquide en ébullition est placé dans le fond de l'évaporateur.

10. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le réacteur (1) est placé à 5 l'intérieur du réacteur (2).

11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les réacteurs (1) et (2) sont concentriques, le réacteur (1) étant placé à l'intérieur du réacteur (2).

12. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que chacun des réacteurs (1) et (2) est constitué 10 par plusieurs plaques creuses contenant les sorbants respectifs, les plaques de l'un étant alternées avec les plaques de l'autre.

13. Installation selon la revendication 8, caractérisée 15 en ce que l'écart entre la température de changement de phase du matériau à changement de phase et la température de production de froid est de 1°C à 10°C.

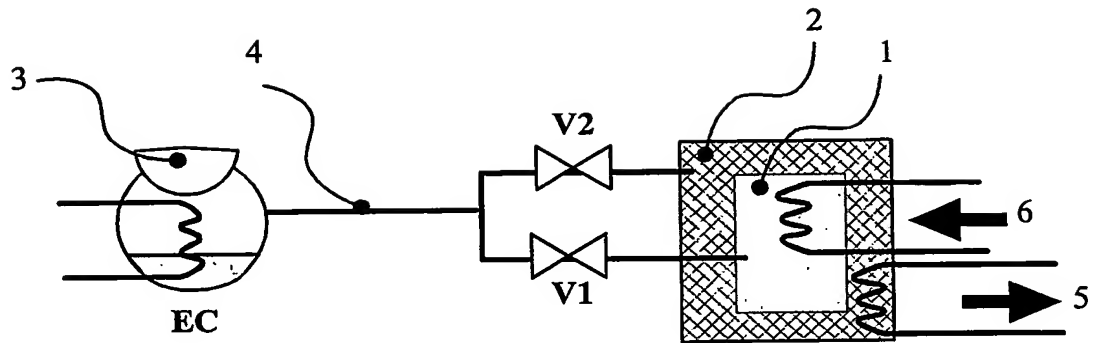


Fig. 1

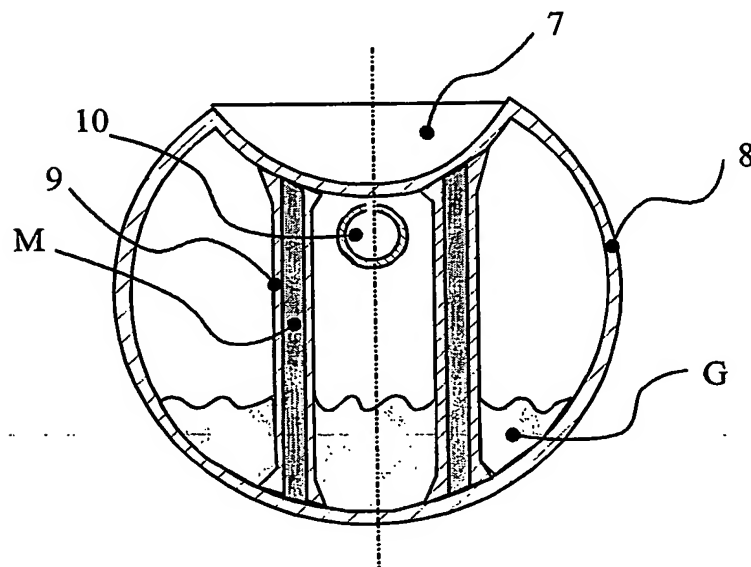


Fig. 2

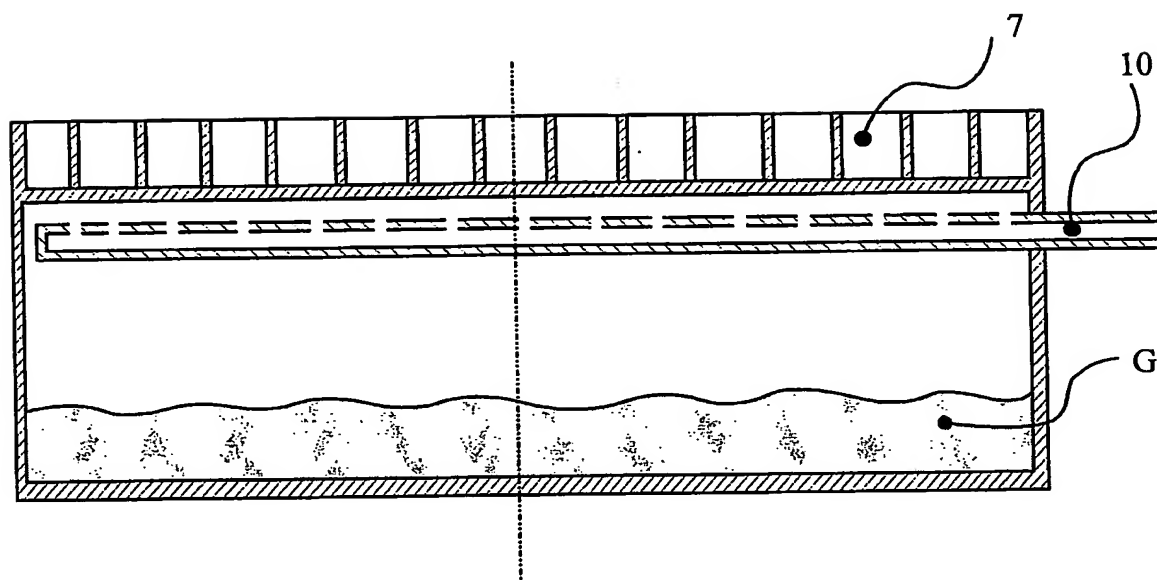


Fig. 3

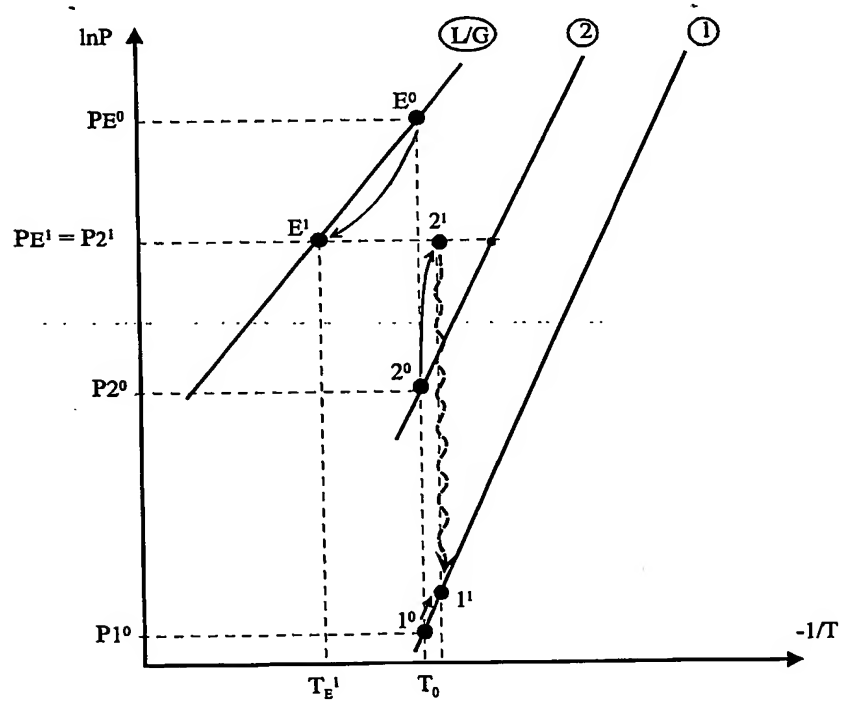


Fig. 4

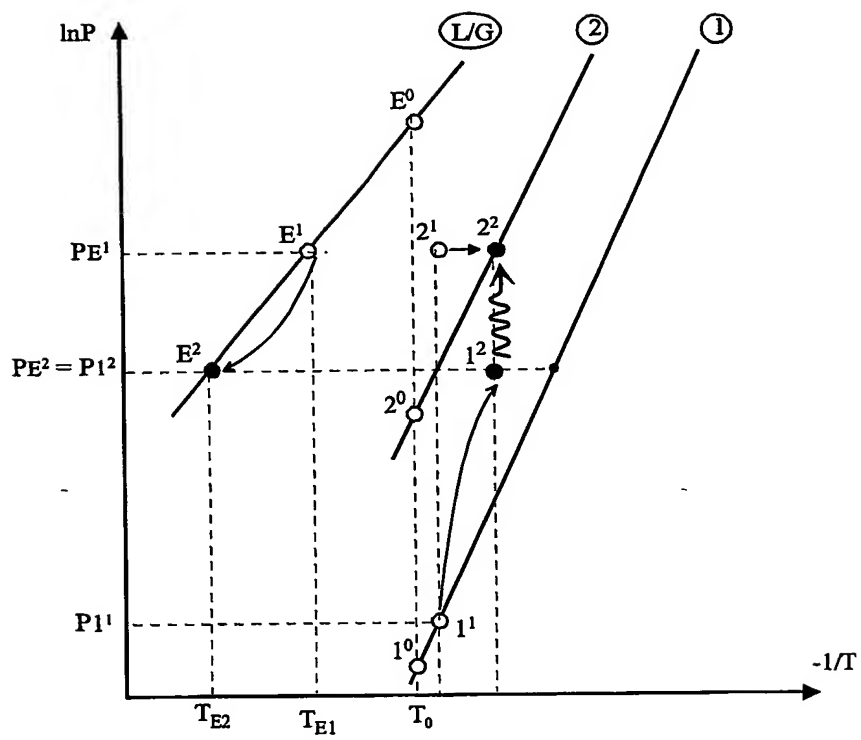
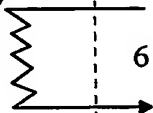


Figure 5



**Figure 6**



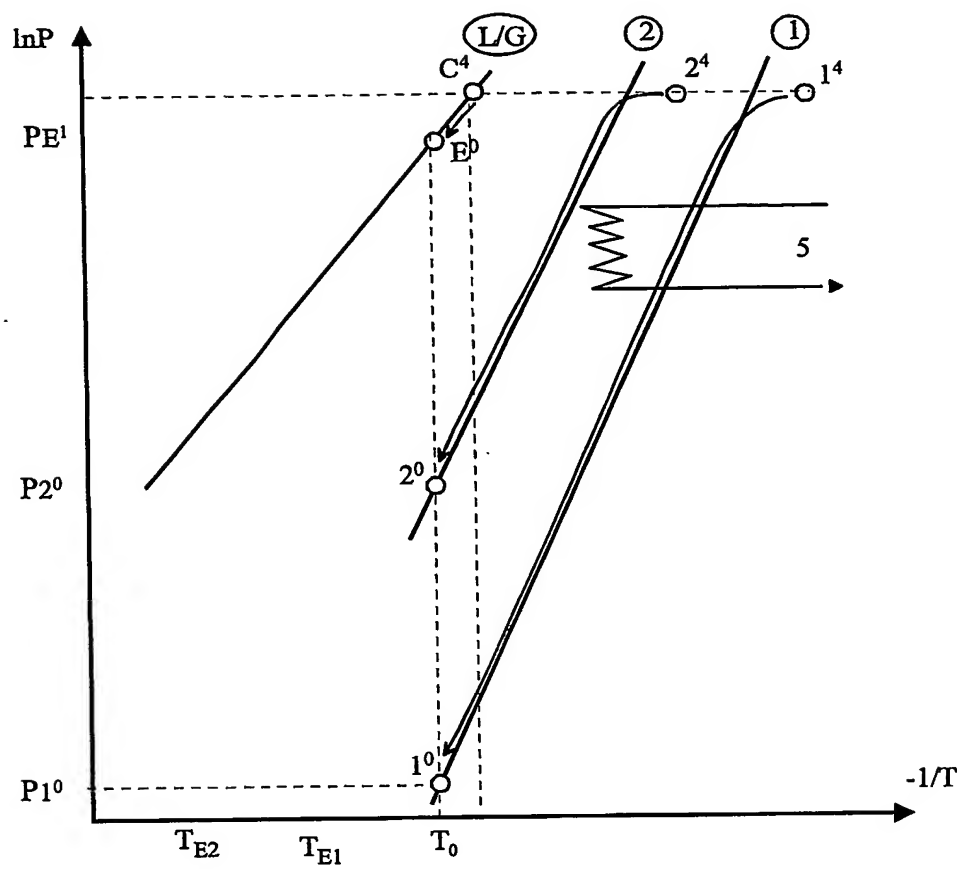
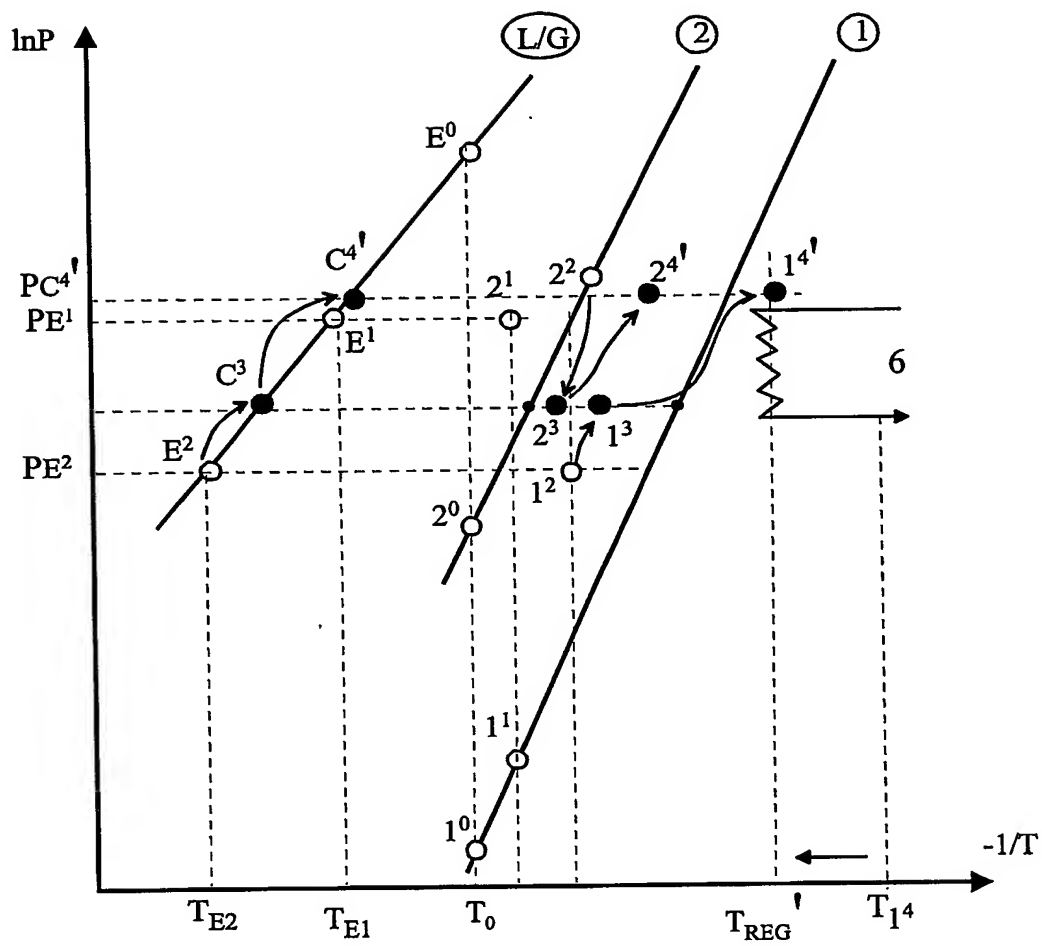


Fig. 7



**Fig. 8**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**